

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-341273

(43)公開日 平成5年(1993)12月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		9225-2K		
C 0 7 C 13/16		9280-4H		
C 0 8 F 2/44	M C R	7442-4 J		
C 0 8 J 5/18		9267-4F		
C 0 8 K 5/00	K A J	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-150475

(22)出願日 平成4年(1992)6月10日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフトング

MERCK PATENT GESELL
SCHAFT MIT BESCHRAN
KTER HAFTUNG

ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシ
ュタット フランクフルター シュトラー
セ 250

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

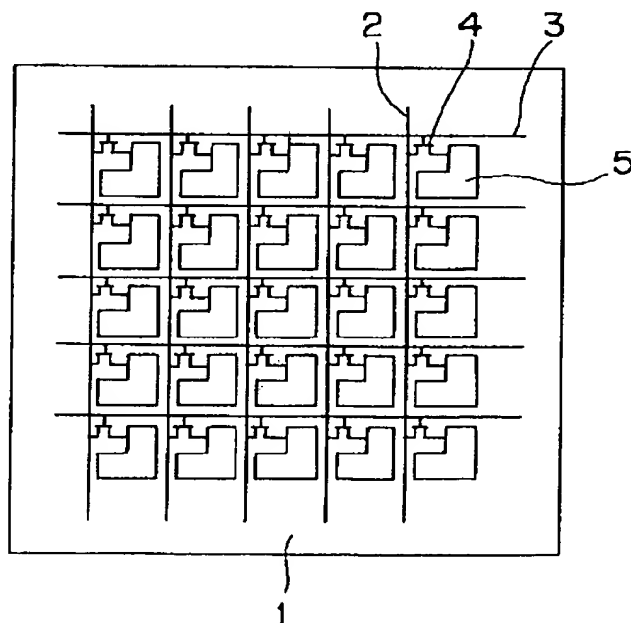
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー分散型液晶複合膜およびその製法

(57)【要約】

【目的】 ポリマー分散型液晶表示素子の要求性能の内最も重要と思われる低駆動電圧、ハイコントラスト、高保持率をすべて満たすポリマー分散型液晶膜およびこれを用いた液晶表示素子を提供すること。

【構成】 化学的に安定な極性基であるFあるいはClなどの原子を主構成原子とする官能基を有する液晶材料および該材料に適した特定の光重合性樹脂材料から形成されたポリマー分散型複合膜。

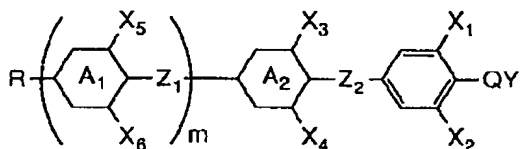


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記「化1」で表される化合物からなる群から選択される化合物と下記「化2」で表される化合物からなる群から選択される化合物を両者の合計量で50重量%～100重量%の割合で含有する液晶材料を

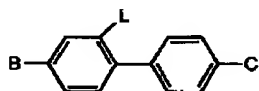
(b) 平均溶解パラメーター(SP)値が8～11かつ平均分子量(Mn)が100～1000である光ラジカル重合性樹脂材料に均一に混合せしめこの重合性樹脂材料を光重合させることにより液晶材料を相分離させることを特徴とするポリマー分散型液晶複合膜の製法；

【化1】



(式中、A₁およびA₂は各独立して、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリミジン環、ピリジン環またはトランス-1,3-ジオキサン環を表す；X₁、X₂、X₃、X₄、X₅およびX₆は各独立してH、FまたはClを表す；Z₁およびZ₂は各独立して単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-または-OCO-を表す；Qは単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CF₂-、-OCF₂-、-C₂F₄-、-CCl₂-または-C₂Cl₄-を表す；Yは、H、FまたはClを表す；Rは、C_nH_{2n+1}-または、C_nH_{2n+1}O-、C_nH_{2n+1}CH=CH- (式中、nは2～10の整数を示す)を表す；mは、0、1、2を表す)；

【化2】



(式中、BおよびCは独立してC_nH_{2n+1}-、C_nH_{2n+1}O-、C_nH_{2n+1}CH=CH-またはC_nH_{2n+1}・C₆H₁₀- (式中、nは前記と同意義である)を表す；LはHまたはFを表す)。

【請求項2】 光重合性樹脂材料中に重合性フッ素化、塩素化、ケイ素化樹脂材料を少なくとも1種類含むことを特徴とする請求項1記載のポリマー分散型液晶膜の製法。

【請求項3】 光重合性樹脂材料が単官能性モノマー、多官能性モノマーおよびそれらのオリゴマーから選ばれ、単官能性モノマーの含有率が光重合性樹脂材料の60～98重量%である請求項1記載の製法。

【請求項4】 液晶材料と光重合性樹脂材料の配合比が前者100重量部に対して、後者100～500重量部である請求項1記載の方法。

【請求項5】 請求項1の方法により製造されたポリマ

(2)

一分散型液晶膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリマー分散型液晶複合膜に関する。さらに詳しくは、液晶滴または連続液晶滴とポリマーとの屈折率の差を外部電圧により変化させ、液晶とポリマーとの界面で起こる光の散乱を制御する表示モードを利用したポリマー分散型液晶複合膜に関する。本発明のポリマー分散型液晶複合膜は、具体的には、液晶表示素子、プロジェクションテレビ、パソコン等の平面ディスプレイ装置、またはシャッター効果を利用した表示板、窓、扉あるいは壁等に利用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、電気光学効果を利用した表示素子としてネマティック液晶を用いたTN型や、STN型のものが実用化されている。また、強誘電性液晶を用いたものも提案されている。これらは、偏光板を要するものであり、また配向処理を必要とするものである。一方、偏光板を要さず液晶の散乱を利用したものとしては、動的散乱(DS)モードおよび相転移(PC)モード等がある。

【0003】最近、偏光板を要さず、しかも配向処理を不要とするものとして、液晶の複屈折率を利用し、透明または白濁状態を電氣的にコントロールする方法が提案されている。この方法は、基本的には液晶分子の常光屈折率と支持媒体との屈折率を一致させ、電圧を印加して液晶の配向が揃うときには、透明状態を表示し、電圧無印加時には、液晶分子の配向の乱れによる光散乱状態を表示するものである。

【0004】提案されている方法としては、特開昭58-501631号公報に液晶をポリマーカプセルに包含する方法、特開昭61-502128号公報に液晶と光または熱硬化性樹脂とを混合し樹脂を硬化することにより液晶化合物を析出させ樹脂中に液晶滴を形成させる方法、特開昭59-226322号公報にポリマーと液晶との混合物とこの混合物を溶解させる溶剤との混合物から溶剤を除去することにより液晶とポリマーの相分離状態を形成せしめることを特徴とする方法が開示されている。

【0005】これら発明で作製されたポリマー分散型液晶表示素子に用いられている液晶化合物は、その大部分が分子末端に-CN基を有しているシアノビフェニル系やシアノピリミジン系などである。これらの液晶化合物としては、特開平2-272422～272424号公報、同2-75688号公報、同2-28284、同2-85822号公報等が開示されている。

【0006】さらに、上記公報に記載の液晶化合物を用いて作製した素子は、電気光学特性上ヒステリシス(電圧上昇時と降下時とで光線透過率が異なる)を持ち、T

FT駆動する場合、電圧上昇時と降下時とで階調表示が異なる。従って、投射型ディスプレイとしてこれら素子を使用する場合、ヒステリシスを持つことは、致命的な欠点であった。ヒステリシスを低下させる方法としては、光硬化性樹脂中に一塩基性クロム錯体を添加する方法が提案されている（第17回液晶討論会 講演予稿集 312頁）。しかし、この方法では、イオンを使用するために電気的保持率を低下させ、また効果も十分ではなく実用に耐えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来ポリマー分散型液晶表示素子に用いられており末端に-CN基を有する液晶化合物は、その-CN基の強い分極のため、反応性に富み、かつ系全体の不純物を取り込みやすい。そのため、他の物質と接触することの多いポリマー分散型液晶表示素子の製造プロセスを通じては、高い保持率（90%以上）（保持率とは、電圧印加後、16.5ms間で、電荷が保持された割合をいう）を維持することができないポリマー分散型液晶表示素子を製造することは困難であった。

【0008】特に、液晶化合物と硬化性化合物との混合物から硬化性化合物を硬化させ、液晶を硬化物から相分離させる方法においては、セル内に液晶化合物と重合反応活性物質とが共存するため、硬化性化合物の硬化中に液晶化合物がその高い反応性のためダメージを受け、得られる液晶素子の保持率は著しく低いものとなる。

【0009】一方、ヒステリシスを低下させるためには、低エネルギー表面を形成する能力を有する光硬化性樹脂を添加することが考えられるが、そのような樹脂は従来使用されている液晶とのSP値が大きく異なるために、相溶化しにくく実用化できなかった。

【0010】液晶材料と樹脂材料との相溶性が悪い場合、液晶と光硬化性樹脂を混合し光重合により液晶とポリマーとの相分離を起こす方法においては液晶と光硬化性樹脂を混合し均一化する工程があるために、液晶の相溶性パラメータ（SP値）に樹脂を合わせるべく、混合温度を上げなければならない。このような高い温度で光重合による相分離を起こすと、重合速度が早くなり均一状態に近い状態で相分離が完結するために、液晶分散粒子が小さくなり駆動電圧が高くなる。さらに、高温状態でセルに注入することになり、液晶に比べて蒸気圧の高い樹脂材料が添加された混合物を真空注入することが困難になる。

【0011】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、ポリマー分散型液晶表示素子の要求性能の内最も重要と思われる低駆動電圧、ハイコントラスト、高保持率をすべて満たすポリマー分散型液晶複合膜を提供することを目的とする。

【0012】かかる目的は、従来とは構造が異なる液晶化合物、すなわち化学的に安定な極性基であるFあるいは

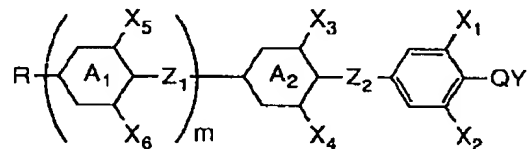
はClなどの原子を主構成原子とする官能基を有する液晶材料群（機能材料、Vol2, No. 2, p5~12）に属し、かつポリマー分散型液晶表示素子のコントラストに密接な関係があるとされる屈折率異方性（ Δn ）が大きく、ポリマー分散型液晶表示素子作製時に重要である液晶材料のクリアリングポイント（ネマティック相→等方性液体転移温度）が60~100℃である液晶材料を使用し、樹脂組成を最適化することにより達成される。

【0013】

10 【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(a) 下記「化3」で表される化合物からなる群から選択される化合物と下記「化4」で表される化合物からなる群から選択される化合物を両者の合計量で50重量%~100重量%の割合で含有する液晶材料を (b) 平均溶解パラメーター（SP）値が8~11かつ平均分子量（Mn）が100~1000である光ラジカル重合性樹脂材料に均一に混合せしめこの重合性樹脂材料を光重合させることにより液晶材料を相分離させることを特徴とするポリマー分散型液晶複合膜の製法に関する；

20 【化3】

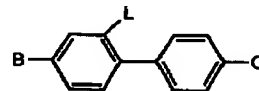


（式中、A₁およびA₂は各独立して、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリミジン環、ピリジン環またはトランス-1,3-ジオキサン環を表す；X₁、X₂、X₃、

30 X₄、X₅およびX₆は各独立してH、FまたはClを示す；Z₁およびZ₂は各独立して単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-または-OCO-を示す；Qは単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CF₂-、-OCF₂-、-C₂F₄-、-CCl₂-または-C₂Cl₄-を表す；Yは、H、FまたはClを表す；Rは、C_nH_{2n+1}-または、C_nH_{2n+1}O-、C_nH_{2n+1}CH=CH-（式中、nは2~10の整数を示す）を示す；mは、0、1、2を示す）；

【化4】

40



（式中、BおよびCは独立してC_nH_{2n+1}-、C_nH_{2n+1}O-、C_nH_{2n+1}CH=CH-またはC_nH_{2n+1}・C₆H₁₀-（式中、nは前記と同意義である）を示す；LはHまたはFを示す）。

【0014】「化3」で示される液晶化合物は、化学的安定性が特に優れておりこれらの含量が高いほど化学的に安定である。しかし、この化合物だけでは、ポリマー分散型液晶表示素子のコントラストに密接な関係がある

とされる屈折率異方性 (Δn) が小さい。本発明の液晶材料の屈折率異方性 (Δn) を大きくするために、強い極性基を持たず化学的安定性に優れかつ屈折率異方性

(Δn) を大きくする効果のある「化4」で示されるような液晶化合物を添加する。この化合物は、屈折率異方性 (Δn) を大きくする効果は大きい、誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を小さくするため液晶材料全体に対して30重量%以下であることが好ましい。

【0015】本発明においては他の液晶材料を混合してもよいが、この場合、液晶材料全体の化学的安定性が著しく低下し、ポリマー分散型液晶表示素子の保持率が低下するのを防止するために、上記「化3」および「化4」で表される液晶化合物の液晶材料全体に対する含有量は、50~100重量%であり、より好ましくは70~100重量%とする。

【0016】また、「化3」および「化4」で表される化合物は、99:1~20:80の比(「化3」:(「化4」))の範囲で、好ましくは97:3~50:50の比の範囲、より好ましくは95:5~75:25の比の範囲で使用する。その比が99:1より大きいと Δn が大きくなり、20:80より小さいと $\Delta \epsilon$ が、小さくなり、また駆動電圧が高くなり不適当である。

【0017】「化3」および「化4」で表される液晶化合物以外の液晶化合物としては、シアノビフェニル系やシアノピリミジン系など一般にポリマー分散型液晶表示素子に使用されている液晶材料を使用することができる。

【0018】使用する液晶材料は、十分に精製されていなければならない、液晶材料の混合後の比抵抗が $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは、 $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが望ましい。

【0019】「化3」および「化4」で表される化合物中、分子内にベンゼン環および/またはシクロヘキサン環の環数(N)が多いほど屈折率異方性(Δn)が大きくなる。しかし、環数(N)が $N \geq 4$ である化合物を添加すると液晶全体のクリアリングポイントが押し上げられる。特に、液晶材料と光ラジカル重合性樹脂材料の混合物の硬化による相分離を利用する方法の場合、加工温度が高くなり、それに伴う相分離速度の高速化により液晶分散粒子が著しく小さくなる。その結果、これを用いた液晶表示素子はその駆動電圧が高くなる。かかる観点から、 $N \geq 4$ である化合物を多く添加することができない。また、環数(N)が $N \leq 2$ 以下の化合物は液晶材料全体の屈折率異方性(Δn)を低下させてしまうので、この場合にもその化合物を多量に添加することができない。従って、「化3」および「化4」で表される液晶化合物うちベンゼン環および/またはシクロヘキサン環が分子内に合計で3つ存在する化合物が、「化3」および「化4」で表される化合物の60重量%以上、好ましくは90重量%以上含まれることが望ましい。

【0020】さらに、本発明の液晶材料の化学的安定性を損ねない程度にドーパント、コレステリック液晶、染料(2色性染料)などの化合物を添加してもよい。

【0021】本発明でいう光重合性樹脂材料とは、単官能モノマー、多官能モノマーおよびそれらのオリゴマーから選ばれた化合物の混合物であり光重合性のものをいう。該重合性樹脂材料は下記SP値および分子量の制約を満たす樹脂材料であり、構成モノマーおよびオリゴマーの混合比が液晶材料との相溶温度を決定する重要な要素である。

【0022】樹脂材料としては、上記液晶材料にマッチングした化学構造(溶解性パラメーター(SP)値)を持っているのが好ましい。SP値が液晶材料と大きく外れると液晶と樹脂の相溶性が悪くなり、均一化するためには混合温度を高くしなければならない。高い温度で光重合による相分離を誘起させると、重合速度が早くなり均一状態に近い状態で相分離が完結するために液晶ドロップレットが小さくなり駆動電圧が高くなる。光重合性樹脂材料のSP値としては、上記液晶材料のSP値が9.5付近であることから8~11が好ましく、さらに好ましくは9~10である。

【0023】本発明で言うSP値 δ とは、一般にFedorsの方法として知られている以下の「数1」で算出されたものである。

$$\text{【数1】 } \delta = \sqrt{(\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)}$$

(式中、 Δe_i は、原子または原子団の蒸発エネルギー、 Δv_i は、原子または原子団のモル体積をそれぞれ示す)。

【0024】数種類の樹脂を混合して用いる場合、本発明では、混合樹脂のSP値を以下の「数2」で定義する。

$$\text{【数2】 } \delta = (X_1 \cdot \delta_1 + X_2 \cdot \delta_2 + X_3 \cdot \delta_3 + \dots + X_n \cdot \delta_n) / 100$$

(式中、 X_n はn番目の樹脂成分の重量%、 δ_n はn番目の樹脂成分のSP値)

【0025】また、光ラジカル重合性樹脂材料の分子量は、液晶材料と樹脂材料とを混合均一化するにあたり均一化温度に重大な影響を与える。例えば、光重合性オリゴマーの場合、分子量が変化してもSP値はほとんど変化しないが、分子量が大きくなると分子のエンタルピーが小さくなる。その結果、液晶に対する溶解性が低下し、結果的に均一化温度を上昇させてしまう。そのため、重合性樹脂材料の平均分子量は、100~1000が好ましい。100以下では単官能性モノマーの割合が増加し十分な硬化が得られず、重合性樹脂材料の蒸気圧も高くなり真空注入が困難になり、かつ、毒性も高くなり工業生産に適さなくなる。また、平均分子量が1000以上では、液晶の均一化温度が高くなり必然的に重合速度が速くなり、生成する液晶分散粒子の粒径が小さくなり駆動電圧が高くなり不適当である。さらに好ましく

は、樹脂の平均分子量が150～300の範囲である。

【0026】本発明でいうオリゴマーの分子量 (M_0) とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で求められる重量平均分子量(単分散ポリメチルメタクリレート (PMMA) を標準として使用)をいう。

【0027】化学構造式が異なる化合物の混合物の平均分子量 (M) は、本発明では下記「数3」で定義する。

$$\text{【数3】 } M = (X_1 \cdot M_1 + X_2 \cdot M_2 + X_3 \cdot M_3 + \dots + X_n \cdot M_n) / 100$$

(式中、 X_n は n 番目の樹脂成分の重量%、 M_n は n 番目の単体樹脂成分の平均分子量を表す)

【0028】特に単官能モノマーは、重合性樹脂材料中に好ましくは60～98%の割合で含有させる。単官能モノマーの重合性樹脂材料中の含有量が60%以下では、以下の問題が生じる。すなわち重合性樹脂材料の分子量が上昇し、液晶材料と樹脂材料との相溶温度が上昇する。しかも、多官能モノマーがポリマーの網目構造を発達させる効果を有するため、多官能モノマーが液晶分子とポリマーの相分離速度を著しく加速する。生成する液晶分散粒子の粒径が小さくなり駆動電圧が高くなる等である。また、単官能モノマーの樹脂中の含有量が98%以上では、十分な強度を有するポリマーマトリックスが得られず、かつ、十分な相分離速度が得られないために液晶分散粒子の粒径が巨大化する。そのため、作製したセルのコントラストが著しく低下する。

【0029】多官能性モノマーおよびオリゴマーの合計量は重合性樹脂材料中に好ましくは2～40重量%、より好ましくは10～30重量%含まれる。両者はそれぞれ単独で用いてもよく、あるいは混合して用いてもよい。多官能性モノマーの含量は好ましくは5～25重量%、より好ましくは8～15重量%、オリゴマーの量は5～20重量%、より好ましくは8～15重量%である。

【0030】重合性樹脂材料を構成する具体的モノマーとしては、アクリル酸およびアクリル酸エステルの誘導体のうち、ベンゼン環、直鎖アルキル、分岐アルキル、および水素原子を1部または全部をFあるいはCl原子に置き換えたアルキル鎖あるいはベンゼン環などを分子中に持つ化合物が使用できる。

【0031】さらに具体的には、単官能性モノマーとして、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、 n -ブチルメタクリレート、 n -ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、 n -ステアリルメタアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート等が適用可能である。

【0032】2官能以上の多官能性モノマーは、ポリマーの物理的強度を高める働きをし、例えば、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等を適用可能である。

【0033】さらに、液晶材料と樹脂との界面での相互作用を軽減させてヒステリシスを低下させる効果のある上記モノマーのフッ素化、塩素化またはケイ素化した化合物を添加することは、さらに好ましい。これらフッ素化、塩素化またはケイ素化したモノマーの添加量は、重合性樹脂材料全量に対して0.1～50重量%が好ましい。0.1重量%以下では、ヒステリシスを軽減する効果が薄い。50重量%以上では、その他のモノマーとの間のSP値の開きのために相溶化温度を高くしてしまい実用的ではない。フッ素化、塩素化またはケイ素化した化合物としては、例えば2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロブチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレートが使用可能である。

【0034】オリゴマーとしては、ウレタンアクリレートやポリオキシエチレンアクリレートなどが利用できる。

【0035】ポリマー分散型液晶複合膜においては、上記液晶材料、光重合性樹脂材料、光重合開始剤および所望によりその他の添加剤を所定量均一に混合して均一混合液を作成する。液晶材料と光重合性樹脂材料は、前者100重量部に対して、後者100～500好ましくは300～500重量部の割合で使用する。

【0036】光重合開始剤は、従来より使用されているものを使用すればよく、その量は重合性樹脂材料に対して0.1～30重量%、好ましくは1～20重量%、より好ましくは5～15重量%を使用する。0.1重量%より少ないと十分に、硬化が起こらず、30重量%より多いと生成ポリマーの分子量が、低下し、樹脂マトリックスの強度が低下し、かつ、保持率の低下を伴ない不適當である。

【0037】ポリマー分散型複合膜は、上記均一混合液を所望のセルあるいは素子等に注入し、光照射し、光ラジカル重合性樹脂材料を重合させることにより、液晶材料を重合した樹脂から相分離することにより形成される。光照射の条件は、特に限定しないが、400nm以下の波長の光を含む光源が好ましく、たとえば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が使

用できる。光照射条件は樹脂の種類により異なり、特に限定しないが、液晶と樹脂材料の混合物に直接当たる強度として、 $1 \sim 400 \text{ mW/cm}^2$ (365 nmで測定) が好ましい。1以下では、相分離速度が遅くなり、散乱強度が低下する。また、200以上では、光反応により、分解反応が起こり、保持率の低下が起こる。照射温度は、液晶の表面張力が高く、液晶ドロップレットが球形に近くなろうとする温度ほど好ましく、液晶と樹脂の混合物の相溶温度と、該温度より20℃以内の範囲が好ましい。相溶温度以下では、UV硬化前に相分離が起こり、不均一な液晶ドロップレットとなってしまう。

【0038】以上のようにして得られるポリマー分散型複合膜は、例えば図1および図2に示した液晶表示素子に適用することができる。該素子は表示用電極基板と対向電極基板との間に液晶層として本発明のポリマー分散型複合膜(8)を介在させて構成されている。複屈折性のないガラスからなる透明絶縁基板(1)の上に信号線(2)、走査線(3)などのバスラインのほかに絵素電極(5)とこれに対応付けられたスイッチングトランジスタ(4)をマトリクス状に配列して形成してアクティブマトリクス駆動方式の表示電極基板が構成されている。上記スイッチングトランジスタ(4)としては、a-Si薄膜トランジスタ(TFT)が形成される。対向 *

* 電極基板は同じくガラスからなる透明絶縁基板(6)上に表示電極基板の各絵素電極(5)に対向させて対向電極(7)を形成して構成されている。上記絵素電極(5)および対向電極(7)は液晶層(8)に電圧を印加するための透明電極であってITOによって形成されている。液晶層(8)はエポキシ樹脂からなるシール(9)によって封止されている。

【0039】

【実施例】以下本発明をさらに実施例を用いて詳述するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0040】実施例1、2、3

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA; SP値 δ : 8.6、平均分子量(Mn): 184、液比抵抗値: $1.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$; 日本化薬社製)とジアクリルモノマー(R-684; SP値 δ : 10.3、平均分子量(Mn): 304、液比抵抗値: $2.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$; 日本化薬社製)を表1に示す割合で混合し光ラジカル重合性樹脂材料を調合した。調合した重合性樹脂材料の平均分子量、およびSP値についても表1に併記した。

【0041】

【表1】

実施例No.	2EHA含量 重量%	R-684含量 重量%	SP値 δ	平均分子量Mn
1	93	7	8.74	192
2	90	10	8.79	196
3	80	20	8.96	208
比較例3	99	1	8.64	185
比較例4	50	50	9.46	244

【0042】これらの重合性樹脂材料を0.3g、表2に示す液晶材料A(メルク社製)1.2g、光開始剤(Irgacure 184:チバガイギー社製)0.045gを80℃で均一 ※

※混合化した。

【0043】

【表2】

液晶材料組成物	添加量(%)
	20
	20
	20
	15
	15
	5
	5
クリアリングポイント(°C)	94
屈折率異方性(Δn)	0.1944

【0044】ITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物)付きガラス(ITO-500Å付きフリントガラス; 日本板ガラス社製)2枚の間に12μmのスペーサーを介してセルを構成し、上記混合物を注入した。その後、紫外線(UV)照射温度15℃、低圧水銀ランプ下50mW/cm²(365nmでのUV照射強度: UV照度計U

IT-101: ウシオ電機社製)で20秒間紫外線を照射して樹脂材料を重合硬化させた。UV照射後、50℃で2時間放置した。

【0045】作製したセルの保持率は、図3に示す保持率測定システムにより測定した。本システムは、電極間に電圧を印加するためのスイッチングトランジスタ(FET)と駆動回路、さらにセルに蓄えられた電荷の放電

※を測定するための回路により構成されている。室温で測定した測定結果を表3に記載する。その結果、実施例1、2、3ともに95%以上の高い保持率を示した。

【0046】さらに、作製したセルの電気光学特性は、光透過率が電圧を過剰に高電圧にした時の飽和透過率(Ts)から電圧無印加時の光透過率(T₀)を引いた値の10%透過率が上昇した時の印加電圧(しきい値電圧)(V_{th})、90%透過率が上昇した時の飽和電圧(V_s)、さらに、受光部の集光角が6°での電圧無印加時の光透過率(T₀)、50V交流電圧印加時の光透過率(T₁₀₀)についても表3に併記した。

【0047】

【表3】

実施例No.	実施例1	実施例2	実施例3
保持率、%	97.5	98.2	97.7
閾値電圧、V _{th}	2.3	2.7	6.5
飽和電圧、V _{sut}	4.2	5.1	11.3
光線透過率、T ₀	6.0	2.0	1.2
光線透過率、T ₁₀₀	82.8	81.5	79.8
UV照射温度、°C	15	15	20

【0048】実施例4、5、比較例1、2

※(表5)、シアノビフェニル系液晶E8(メルク社製、液晶材料B(実施例4)(表4)、液晶材料C(実施例5) ※50 比較例1)、E44(メルク社製、比較例2)をそれぞれ

実施例2に示す液晶材料A(表2)に置き換えた以外は
実施例2と同様の方法でポリマー分散型液晶表示素子を
作製した。

*【0049】

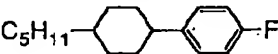
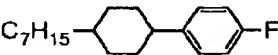
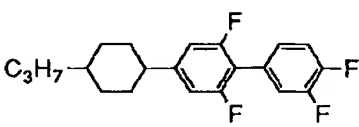
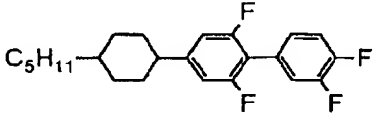
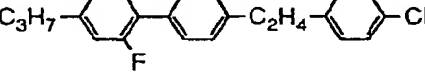
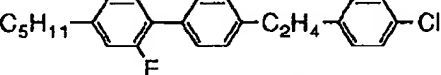
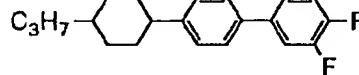
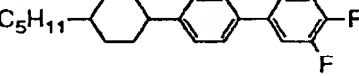
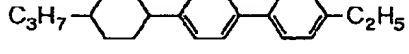
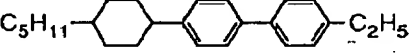

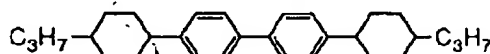
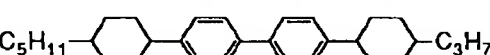
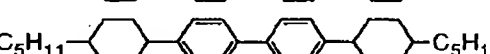
【表4】

*

液晶材料組成物	添加量(%)
	5
	5
	15
	15
	15
	13
	13
	5
	5
	3
	3
	3
クリアリングポイント(°C)	110
屈折率異方性(Δn)	0.1739

【0050】

【表5】

液晶材料組成物	添加量(%)
	5
	6
	6
	6
	1 2
	1 8
	1 2
	1 2
	5
	5
	4
	3
	3
	3
クリアリングポイント(°C)	9 9
屈折率異方性(Δn)	0.1571

【0051】 作製したセルの保持率は、実施例2と同様に測定し、表6に実施例4および実施例5の結果を記載した。

* 【0052】
【表6】

* 40

実施例No.	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
保持率(%)	96.6	97.5	85.1	83.8
閾値電圧(V _{th})	5.8	3.1	—	—
飽和電圧(V _{sut})	11.0	5.3	—	—
光線透過率(T ₀)	8.0	8.0	—	—
光線透過率(T ₁₀₀)	82.3	84.4	—	—
UV照射温度(°C)	55	65	80	85

【0053】比較例1、2では、重合性樹脂材料と液晶材料が低温で混合せず、それぞれ相溶温度が80、85℃であった。作製したセルは、50V印加時でもほとんど光線透過率が変化せず、かつ、保持率がそれぞれ85.1、83.8%であり、実用に耐えない。

【0054】比較例3、4

実施例1と同じ化合物を用い、表1に示す組成の樹脂材料を作製し、液晶材料A(表2)を用いて実施例1と同様にポリマー分散型液晶表示素子を作製した。作製したセルの電気光学特性を表7に記載した。

【0055】

【表7】

実施例No.	比較例3	比較例4
保持率(%)	98.1	97.3
閾値電圧(V _{th})	2.5	24.4
飽和電圧(V _{sut})	5.0	55.6
光線透過率(T ₀)	43.0	0.5
光線透過率(T ₁₀₀)	82.3	80.2
UV照射温度(°C)	10	25

*【0056】実施例6、7および8

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA; SP値δ: 8.6、平均分子量(Mn): 184; 日本化薬社製)とジアクリレートモノマー(R-684; SP値δ: 10.3; 平均分子量(Mn): 304; 日本化薬社製)とウレタンアクリレートオリゴマー(SP値δ: 10.3; 平均分子量(Mn): 1700; 液比抵抗値: 1.5×10¹²Ω・cm; 日本化薬社製)を表5に示す割合で混合し重合性樹脂材料を調合した。調合した樹脂材料の平均分子量およびSP値は表8に示した。

【0057】

【表8】

実施例No.	2EHA含量 重量%	R-684含量 重量%	オリゴマー 含量、重量%	SP値 δ	平均分子量 Mn
6	93	5	2	8.74	220
7	90	7	3	8.79	235
8	80	14	6	8.96	292
比較例5	60	0	40*	9.29	1110
比較例6	100	0	0	8.64	184

*印は、ウレタンアクリレートオリゴマーとして平均分子量

M=2500の化合物を使用

【0058】これらの樹脂材料と液晶材料A(表2)を用いて実施例1と同様にポリマー分散型液晶表示素子を作製した。作製したセルの電気光学特性を表9に記載した。 ※50 た。

【0059】

【表9】

実施例No.	実施例6	実施例7	実施例8
保持率(%)	98.2	96.8	97.3
閾値電圧(V _{th})	2.6	3.7	7.5
飽和電圧(V _{sut})	5.9	5.8	9.7
光線透過率(T ₀)	8.2	1.5	0.5
光線透過率(T ₁₀₀)	81.9	73.2	83.1
UV照射温度(°C)	15	15	20

【0060】実施例9、10および11

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA; SP値
 δ : 8.6; 平均分子量(Mn): 184; 日本化薬社
 製)とパーフロオクチルエチルアクリレート(FA-1
 08; SP値 δ : 7.4; 平均分子量(Mn): 57
 8; 共栄社製)、ジアクリルモノマー(R-684; S
 P値 δ : 10.3; 平均分子量(Mn): 304; 日本
 化薬社製)とウレタンアクリレートオリゴマー(SP値

* δ : 10.3; 平均分子量(Mn): 1700; 液抵抗
 値: $1.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$; 日本化薬社製)を表10に示
 す割合で混合し重合性樹脂材料を調合した。調合した樹
 脂材料の平均分子量(Mn)およびSP値についても表
 10に併記した。

【0061】

【表10】

実施例No.	2EHA含量 重量%	R-684含量 重量%	FA-108 含量 重量%	SP値 δ	平均分子量 Mn
9	72	20	8	8.84	240
10	64	20	16	8.75	253
11	54	20	26	8.63	301

【0062】これらの樹脂材料と液晶材料A(表2)を
 用いて実施例1と同様にポリマー分散型液晶表示素子
 を作製した。電気光学特性の測定は、実施例1と同様に測
 定し、ヒステリシスは、電圧下降時のV₅₀↓と電圧上昇
 時のV₅₀↑との差V↑↓(V₅₀↓-V₅₀↑)を測定した。 ※

※作製したセルの電気光学特性を表11に記載した。なお
 30 V₅₀とは光線透過率の変化が、変化全体に対して50%
 変化した時の電圧をいう。

【0063】

【表11】

実施例No.	実施例9	実施例10	実施例11
保持率(%)	96.1	95.2	94.5
閾値電圧(V _{th})(V)	4.5	3.7	3.4
飽和電圧(V _{sut})(V)	9.3	6.1	6.8
ヒステリシス(V _h)(V)	0.1	<0.1	<0.1
光線透過率(T ₀)(%)	1.0	2.2	4.5
光線透過率(T ₁₀₀)(%)	80.1	75.6	70.2
UV照射温度(°C)	20	25	25

【0064】比較例5、6

実施例6、7、8で使したウレタンアクリレートオリ
 ゴマーと同じ繰り返し単位で平均分子量(Mn)が25
 00である化合物を用い(比較例5)、一方光ラジカル重

★合性樹脂材料として2EHA100%(比較例6)を使用
 し、それぞれ液晶材料としては実施例1と同様のものを
 使用した以外実施例1と同様に、ポリマー分散型液
 晶表示素子を作製した(表8に樹脂材料の組成を示し

★50

た)。作製したセルの電気光学特性を表12に記載した。

*【0065】

*【表12】

実施例No.	比較例5	比較例6
保持率(%)	96.6	96.1
閾値電圧(V_{th})(V)	—	—
飽和電圧(V_{sat})(V)	—	—
光線透過率(T_0)(%)	0.5	75.2
光線透過率(T_{100})(%)	20.2	83.5
UV照射温度($^{\circ}C$)	80	5

【0066】比較例5では、飽和電圧が50V以上であった。また、比較例6では、硬化が十分に起こらずコントラストが十分に得られなかった。

【0067】比較例7

実施例2の2EHAに代えて2-ヒドロキシエチルアクリレート(ライトエステルHOA; SP値 δ :12.5; ※

※分子量(M_n):116; 共栄社製)を使用し、液晶材料A(表2)と混合を行ったが、80 $^{\circ}C$ においても混合せずセルを作製することができなかった。表13に樹脂材料の組成を示す。

【0068】

【表13】

比較例No.	HOA含量、 重量%	R-684含量、 重量%	SP値 δ	平均分子量
7	95	5	12.4	125

【0069】

【発明の効果】本発明に従えば、化学的に安定なF、C1系液晶材料および該液晶材料に適した重合性樹脂材料を組み合わせることにより、ポリマー分散型液晶表示において最も障害となっていた低保持率の問題がなく、かつ低電圧駆動、ハイコントラストおよび低ヒステリシス性等の表示品位に優れた、高信頼性の高分子分散型液晶膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリマー分散型液晶複合膜を使用できる液晶表示素子の一態様を示す模式的断面図である。

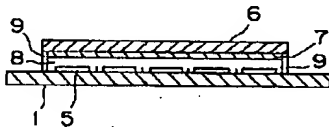
★【図2】該液晶表示素子の一態様を示す模式的断面図である。

【図3】保持率測定用装置の回路である。

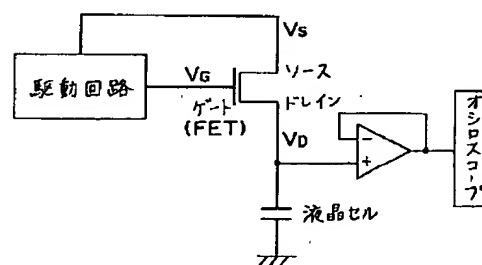
【符号の説明】

- | | | | | |
|----|---|----------|---|--------------|
| 30 | 1 | 第一透明絶縁基板 | 2 | 信号電極 |
| | 3 | 走査電極 | 4 | スイッチングトランジスタ |
| | 5 | 表示絵素電極 | 6 | 第二透明絶縁基板 |
| | 7 | 対向電極 | 8 | 液晶層 |
| | 9 | シール | | |

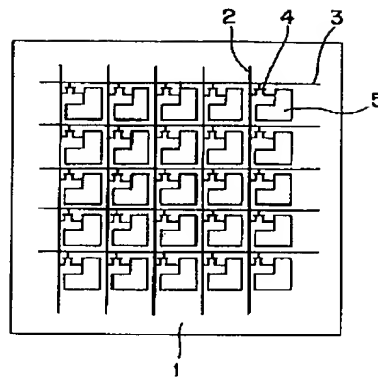
【図2】



【図3】



【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 光重合性樹脂材料と液晶材料の配合比が前者100重量部に対して、後者100～500重量部である請求項1記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】ポリマー分散型液晶複合膜においては、上記液晶材料、光重合性樹脂材料、光重合開始剤および所望によりその他の添加剤を所定量均一に混合して均一混合液を作成する。光重合性樹脂材料と液晶材料は、前者100重量部に対して、後者100～500好ましくは300～500重量部の割合で使用する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】

【表3】

実施例No.	実施例1	実施例2	実施例3
保持率、%	97.5	98.2	97.7
閾値電圧、 V_{th}	2.3	2.7	6.5
飽和電圧、 V_{sat}	4.2	5.1	11.3
光線透過率、 T_0	6.0	2.0	1.2
光線透過率、 T_{100}	82.8	81.5	79.8
UV照射温度、 $^{\circ}C$	15	15	20

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】

【表6】

実施例No.	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
保持率(%)	96.6	97.5	85.1	83.8
閾値電圧(V _{th})	5.8	3.1	—	—
飽和電圧(V _{sat})	11.0	5.3	—	—
光線透過率(T ₀)	8.0	8.0	—	—
光線透過率(T ₁₀₀)	82.3	84.4	—	—
UV照射温度(°C)	55	65	80	85

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】

【表7】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】

【表9】

実施例No.	比較例 3	比較例 4
保持率(%)	98.1	97.3
閾値電圧(V _{th})	2.5	24.4
飽和電圧(V _{sat})	5.0	55.6
光線透過率(T ₀)	43.0	0.5
光線透過率(T ₁₀₀)	82.3	80.2
UV照射温度(°C)	10	25

実施例No.	実施例 6	実施例 7	実施例 8
保持率(%)	98.2	96.8	97.3
閾値電圧(V _{th})	2.6	3.7	7.5
飽和電圧(V _{sat})	5.9	5.8	9.7
光線透過率(T ₀)	8.2	1.5	0.5
光線透過率(T ₁₀₀)	81.9	73.2	83.1
UV照射温度(°C)	15	15	20

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】

【表11】

実施例No.	実施例9	実施例10	実施例11
保持率(%)	96.1	95.2	94.5
閾値電圧(Vth)(V)	4.5	3.7	3.4
飽和電圧(Vsat)(V)	9.3	6.1	6.8
ヒステリシス(Vh)(V)	0.1	<0.1	<0.1
光線透過率(T ₀)(%)	1.0	2.2	4.5
光線透過率(T ₁₀₀)(%)	80.1	75.6	70.2
UV照射温度(°C)	20	25	25

【手続補正8】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0065】

【補正対象項目名】0065

【表12】

【補正方法】変更

実施例No.	比較例5	比較例6
保持率(%)	96.6	96.1
閾値電圧(Vth)(V)	—	—
飽和電圧(Vsat)(V)	—	—
光線透過率(T ₀)(%)	0.5	75.2
光線透過率(T ₁₀₀)(%)	20.2	83.5
UV照射温度(°C)	80	5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/44		7457-4H		
19/52		7457-4H		
G 0 9 F 9/35	3 0 3	6447-5G		
(72)発明者 山田 信明			(72)発明者 デビッド・コーツ	
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ			イギリス、イングランド、ビーエイチ21・	
ヤープ株式会社内			1 エスダブリュー、ドーセット、ウィンボ	
(72)発明者 平井 敏幸			ーン、マーリー、ソップウィズ・クレセン	
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ			ト87番	
ヤープ株式会社内			(72)発明者 ベルンハルト・リーガー	
(72)発明者 大西 憲明			神奈川県横浜市緑区奈良町大田平2834 フ	
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ			コレ玉川学園B-511	
ヤープ株式会社内			(72)発明者 田中 征臣	
(72)発明者 神崎 修一			神奈川県厚木市妻田西3-22-1 ピュア	
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ			ハイツヨシムラ202	
ヤープ株式会社内				